



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 267 475 6	(22)	21.09.84	(44)	28.08.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Komplette Chemieanlagen Dresden, 8012 Dresden, Ernst-Thälmann-Straße 25–29, DD  
 (72) Langhans, Gerhard, Dr.-Ing.; Weißgärber, Hartmut, Dr.-Ing.; Schubert, Karl-Wilhelm; Niemann, Peter, Dipl.-Ing.; Legler, Klaus, Dipl.-Ing., DD

(54) <b>Verfahren zur Gewinnung von schwefelwasserstoffarmem Biogas</b>
-------------------------------------------------------------------------

(57) Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das anaerobe Verfahren der Schlammbehandlung so durchzuführen, daß im gesamten Reaktionsraum des Schlammbehandlungsreaktors eine große Reaktionsoberfläche hinsichtlich der Bindung von Schwefelwasserstoff entsteht. Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, indem vorzugsweise Eisenhydroxid in einer Konzentration des Eisens von 6 bis 30 % und einer Korngröße von 0,1 bis 100 µm in suspendierter Form dem zu behandelnden Schlamm zugegeben und mit diesem vermischt wird. Die Erfindung ist anwendbar in allen konventionellen Verfahren der Schlammaufarbeitung, bei denen Biogas produziert wird. Die Schlämme stammen aus Anlagen der Kommunal- und Landwirtschaft sowie der Industrie. Die Anwendung der Erfindung ist aber auch für andere schwefelwasserstoffenthaltende Prozeßstufen biologischer, chemischer und physikalischer Verfahren möglich, wo Schwefelwasserstoff aus der flüssigen und damit auch aus der gasförmigen Phase entfernt werden soll.

**Titel der Erfindung**

**Verfahren zur Gewinnung von schwefelwasserstoffarmem Biogas**

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

- 5 Die Erfindung wird in konventionellen Verfahren der Aufarbeitung von Schlämmen, bei denen Biogas produziert wird, angewendet. Die aufzuarbeitenden Schlämme können aus Anlagen der Kommunal- und Landwirtschaft oder der Industrie stammen.
- 10 Die Anwendung ist auch für andere schwefelwasserstoffhaltende Prozeßstufen biologischer, chemischer und physikalischer Verfahren möglich, wo Schwefelwasserstoff aus der flüssigen und damit auch aus der gasförmigen Phase entfernt werden soll.
- 15 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen  
Es ist bekannt, daß in Faulräumen bei Abwesenheit von Sauerstoff Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) gebildet wird, der für höhere Organismen sehr giftig ist und darüber hinaus eine starke Geruchsbelästigung für die Umwelt darstellt.
- 20 Außerdem verursacht die Biogasverwertung ohne vorherige  $H_2S$ -Entfernung Korrosionsprobleme.  
Deshalb versucht man in der Praxis  $H_2S$  zu eliminieren.  
So sind bereits zahlreiche Verfahren bekannt, die Lösungswege zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Gasen aufzeigen.
- 25 Das geschieht zum Teil durch Gaswaschungen mittels alkalischer (z.B. DE-OS 3248 585) oder wässriger Lösungen

(DE-OS 3216 160), mit Kali- oder Natronlauge (DE-OS 3204 907).

Die DE-OS 3131 257 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasen, wobei die Gase über eine Absorptionsmasse auf einen mit Metalloxiden beladenen Träger geleitet werden, die mit Schwefelwasserstoff reagieren und eine Metall-Schwefelverbindung eingehen.

Diese Formen der Gasreinigung sind aber recht aufwendig, weil diese ohne zusätzliche Apparaturen und Verfahrensschritte nicht auskommen. Aus diesem Grunde versucht man auch, den Schwefelwasserstoff nicht erst in der Gasphase zu eliminieren, sondern bereits am Entstehungsort, beispielsweise im zu behandelnden Abwasserschlamm.

In DE-OS 2648 892 ist ein biologischer Aktivator für Klärgruben beschrieben.

Dieser beschriebene Aktivator besteht aus einem nichtätzenden, nichttoxischen Produkt, welches neben vielen anderen Bestandteilen eine Eisenkomponente in Form von Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einem Gehalt von 1 bis 4 % enthält.

Der Aktivator wird in den Klärgrubeninhalt eingebracht und spaltet sich in eine zu ca. 75 % flockende, absetzende Komponente sowie zu ca. 25 % in eine kolloidale Komponente. Die kolloidale Komponente adsorbiert den Schwefelwasserstoff, während die ausflockende Komponente zum Boden der Klärgrube hin die schwimmenden Bestandteile entfernt, d.h. ein Absetzen ermöglicht.

Der Nachteil dieser Lösung besteht darin, daß an den mit zu Boden gesunkenen Eisenpartikeln nur eine geringe flächige Reaktionszone, d.h. die Zone zur Bindung des Schwefelwasserstoffs, existiert, während der Hauptteil des Schwefelwasserstoffes im Klärraum ungehindert, ungebunden mit dem sich bildenden Biogas aufsteigt.

Daraus ergibt sich, daß mit dieser Lösung nicht der gesamte Gehalt an Schwefelwasserstoff gebunden werden kann, oder nur, wenn mit hohem energetischen Rühraufwand die Eisenpartikel im gesamten Raum in Schwebef gehalten werden.

### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die anaerobe Behandlung von Schlämmen mit geringem verfahrenstechnischen und Energieaufwand so durchzuführen, daß das dabei produzierte Biogas nur noch geringe Restanteile Schwefelwasserstoff enthält bzw. schwefelwasserstofffrei ist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

#### Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln mit dem es möglich ist, die anaerobe Behandlung von Schlämmen bei minimiertem Energieaufwand so durchzuführen, daß eine große Reaktionsoberfläche im gesamten Reaktionsraum hinsichtlich der Bindung von Schwefelwasserstoff im zu behandelnden Schlamm entsteht.

#### 15 Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem vorzugsweise Eisenhydroxid in einer Konzentration des Eisens von 6 bis 30 % und einer Korngröße von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$  in suspendierter Form dem zu behandelnden Abwasser zugegeben und mit diesem vermischt wird.

Es wurde gefunden, daß insbesondere Eisenhydroxid gegenüber beispielsweise Eisenoxid, Eisenchlorid, Eisensulfat besondere Flockungseigenschaften auf die mikrobiologischen Zellen besitzt. Diese können durch bestimmte, in den Schlämmen enthaltene Spuren anderer Salze unterstützt werden.

Durch die Flockung kann die Schwefelwasserstoffbindung intensiviert werden. Das geschieht durch die erfindungsgemäß Dosierung des Eisenhydroxides zum behandelnden Abwasserschlamm.

30 Dabei kann die Dosierung in die saure Reaktionsphase oder auch in die nachfolgende Phase der Methangärung erfolgen, je nachdem also, wo die Schwefelwasserstoffbindung erfolgen

soll. In konventionellen Mischfaulungsreaktoren kann die Dosierung auch in die Mischphase erfolgen.

Nach entsprechender Dosierung bilden sich im Reaktionsraum im gesamten Inhalt Biomasseflocken, in deren Zellen Eisenpartikel und entstehende Mikrogasbläschen schwefelähnliche Agglomerate bilden.

Diese sichern eine optimale Verteilung des Eisens im gesamten Reaktionsraum, so daß vielfältige Reaktionszonen entstehen, d.h. eine große Reaktionsoberfläche sichert die Bindung des Schwefelwasserstoffes.

Der Effekt besteht darin, daß eine aktive Schwefelwasserstoffbindung durch das Eisen sofort bei Abgabe der gelösten Gase aus den Biomassezellen an die umgebende Flüssigkeit erfolgt.

Das so gebildete Eisensulfid ist ungiftig und verbleibt im Schlamm. Zur Vermeidung von Restbestandteilen an Schwefelwasserstoff im gebildeten Biogas ist es zweckmäßig, dieses in der Gasphase noch über Kontaktmedien zu leiten.

Dazu dienen beispielsweise Eisenspäne, die den Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid binden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in allen konventionellen Verfahren der Schlammverwertung einsetzbar.

Der Vorteil der Erfindung besteht in ihrem geringen energetischen, apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand, der nötig ist, um Schwefelwasserstoff schnell und sicher zu eliminieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei den Methoden der herkömmlichen Gasreinigung überlegen, da es ohne zusätzliche Apparaturen auskommt und auf der Verwertung kostengünstiger Abprodukte, die eine die Bindung des Schwefelwasserstoffes fördernde, flockende Wirkung besitzen, basiert.

**Ausführungsbeispiel:**

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Beispieles näher erläutert werden.

5 Versuchsreaktoren von je 2 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen wird zur Faulung vorgesehene Gülle mit Feststoffkonzentrationen zwischen 4 und 8 % und BSB<sub>4</sub>-Gehalten zwischen 20 000 und 50 000 mg/l zugeführt.

10 Zur Gülle wird einmal Eisensulfat, einmal Eisenchlorid sowie einmal Eisenhydroxid dosiert, wobei jeweils die Dosierung in die Mischphase in suspendierter Form, d.h. als Schlamme erfolgt. Diese Eisenschlämme werden mittels Umpumpen mit dem Reaktorinhalt vermischt.

Die Reaktoren wurden bei 35 °C und hydraulischen Verweilzeiten zwischen 3 und 10 Tagen gefahren.

15 Die Eisensulfat- sowie die Eisenchloriddosierung zeigt im Vergleich zur Eisenhydroxiddosierung bei gleichen Masseanteilen Eisen eine geringere Reinigungswirkung bzw. nur eine kurze Reinheitsphase des entstehenden Biogases.

20 Zur Erzielung gleicher Reinigungsgüte muß die zwei- bis dreifache Schlammdosiermenge im Verhältnis zur Eisenhydroxidschlamm dosierung aufgewendet werden, was die Ökonomie der Eisenhydroxiddosierung unterstreicht.

25 Infolge der positiven Flockungseigenschaften des Eisenhydroxidschlammes auf die mikrobiologischen Zellen wird eine großflächige Verteilung der Eisenpartikel im Reaktor und damit die fast vollständige Bindung des Schwefelwasserstoffes gesichert.

Der H<sub>2</sub>S-Gehalt des gebildeten Biogases kann von 2000 ppm (0,2 Vol.-%) auf kleiner 10 ppm gesenkt werden.

30 Das so optimal gereinigte Biogas ist für die meisten technischen Einsatzfälle geeignet.

Die Biogasausbeute liegt bei 1,5 bis 2 m<sup>3</sup> Norm/m<sup>3</sup> d.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von schwefelwasserstoffarmem Biogas durch Zugabe von Eisenverbindungen in das zu behandelnde Abwasser, gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise Eisenhydroxid in einer Eisenkonzentration von 6 bis 30 Masse-% und einer Korngröße von 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$  in suspendierter Form dem zu behandelnden Abwasser zugegeben und mit diesem vermischt wird.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Eisenhydroxid in die saure Phase dosiert wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Eisenhydroxid in die Phase der Methangärung zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Eisenhydroxid in die Mischphase zugegeben wird.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß in der Gasphase Restbestandteile an Schwefelwasserstoff, anstelle von Eisenverbindungen, mit Eisen in Kontakt gebracht werden.